

0- 786757

На правах рукописи

Муфлиханов Искандер Ильдарович

**КЛЕЕВЫЕ КОМПОЗИЦИИ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ
БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Казань 2011

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Вольфсон Светослав Исаакович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Стоянов Олег Владиславович

доктор технических наук профессор
Галимов Энгель Рафикович

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Волгоградский государственный
технический университет», г. Волгоград

Защита состоится 16 марта 2011 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет» по адресу 420015 г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского государственного технологического университета

Автореферат разослан 15 февраля 2011 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА



0000584051

Автореферат размещен на сайте ГОУ ВПО «КГТУ»: www.kstu.ru

Ученый секретарь
диссертационного совета Черезова Е.Н. Черезова

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В настоящее время композиции низкотемпературного отверждения находят все большее применение в производстве клеевых и герметизирующих материалов, которые в свою очередь, используются в нефтеперерабатывающей, строительной и машиностроительной отраслях промышленности. В тоже время в отечественной промышленности производство данного класса материалов развито слабо.

При высоких температурах ингредиенты резиновых смесей подвергаются физико-химическим превращениям с выделением газообразных веществ, обладающих более или менее токсическими свойствами, чем исходные ингредиенты. Так при вулканизации резиновых смесей образуется более 400 газообразных веществ, в том числе 12 канцерогенных. В то же время известно применение различных динитрозогенерирующих систем для вулканизации диеновых каучуков, позволяющих снизить температуру вулканизации, что повлечет за собой существенное снижение энергетической и экологической нагрузки на производство. По физико-механическим и эксплуатационным свойствам резины, вулканизованные по данной технологии, не уступают аналогичным композициям высокотемпературной (серной) вулканизации.

Композиционные материалы на основе бутадиен-нитрильных каучуков используются в машиностроительной (автомобилестроение, авиастроение), нефтеперерабатывающей промышленности и в строительстве благодаря набору уникальных свойств, таких как стойкость к действию масел и алифатических углеводородов, повышенную теплостойкость. Кроме того, бутадиен-нитрильные каучуки являются перспективными с экономической точки зрения, так как в мире наблюдается тенденция к снижению цен на данные каучуки.

Таким образом, разработка маслобензостойких композиций низкотемпературной вулканизации на основе бутадиен-нитрильных каучуков представляется актуальной задачей.

Целью работы явилось: Разработка клеевых и герметизирующих композиций, способных к эффективной низкотемпературной вулканизации с улучшенным комплексом упруго-прочностных и адгезионных свойств.

Указанная цель решалась достижением следующих задач:

- Определение кинетических параметров вулканизации по данным кривых вулканизации снятых на реометре Monsanto 100S и визкозиметре Брукфелда;
- Оценка упруго-прочностных и адгезионных характеристик исследуемых композиций, выявление стойкости композиций к различным агрессивным средам;
- Разработка клеевых композиций низкотемпературного отверждения с высокими адгезионными характеристиками.

Научная новизна: Определены кинетические зависимости реакции вулканизации бутадиен-нитрильного каучука хиноловым эфиром ЭХ-1 по данным вибрационной реометрии. Найденные энергетические характеристики реакции $E_{\text{акт}}$ имеют сопоставимые значения с показателем ΔG^\ddagger , рассчитанным квантово-химическим методом.

С использованием теории кислотно-основного взаимодействия установлено повышение адгезионного взаимодействия на границе адгезив-субстрат для клев на основе бутадиен-нитрильного каучука, содержащих хиноловый эфир ЭХ-1.

Практическая значимость: Разработана маслобензостойкая эластомерная композиция низкотемпературной вулканизации с высокими физико-механическими и адгезионными свойствами.

На Чебоксарском производственном объединении им В.И. Чапаева выпущена опытная партия разработанной клеевой композиции низкотемпературной вулканизации. Полученные при испытании адгезионные и физико-механические показатели позволили рекомендовать данную композицию в качестве адгезива для крепления резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков к резиновым и стальным субстратам

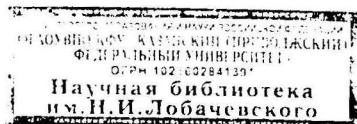
Апробация работы и публикации: Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: II Всероссийской научно-технической конференции «Каучук и резина – 2010» (Москва, 2010); XVII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Уфа-Казань-Москва-Йошкар-Ола, 2010); V Международной конференции Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология «Композит-2010», (Энгельс, 2010); VI Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» (Нальчик, 2010); II Международной конференции РХО имени Д.И. Менделеева «Инновационные химические технологии и биотехнологии материалов и продуктов» (Москва, 2010).

По результатам исследований опубликовано: 1 монография, 2 статьи в изданиях рекомендованных ВАК, и 5 тезисов докладов.

Достоверность полученных результатов обусловлена применением современных методов исследования: вибрационная реометрия, золь-гель анализ, ЭПР спектроскопия, термомеханический и термогравиметрический анализ, квантово-химические расчеты. Полученные экспериментальные данные коррелируют с расчетными.

Благодарности. Автор выражает благодарность д.х.н. профессору Ключникову О.Р. и к.т.н. доценту Макарову Т.В. за участие в постановке задач и обсуждении результатов работы.

Структура и объём диссертации. Работа изложена на 123 стр., содержит 17 таблицы и 27 рисунка, перечень литературы из 120 наименований и состоит из введения, трёх глав (аналитический обзор, экспериментальная



часть, обсуждение результатов), выводов, списка использованной литературы, приложения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние структуры на кинетические и активационные закономерности вулканизации бутадиен-нитрильного каучука п-динитрозобензолом.

Представляет интерес развитие представлений о кинетике и механизме низкотемпературной вулканизации нитрильных каучуков динитрозогенерирующими (ДНС) системами, такими как полимерный *p*-динитрозобензол (ПДНБ), *p*-хинондиоксим (ПХДО) в сочетании с окислителем (MnO_2), хиноловым эфиром ЭХ-1, генерирующими мономерный *p*-динитрозоарен. Так, не изученным до настоящего времени оставался вопрос влияния нитрильной группы на реакционную способность в реакции присоединения нитрозоаренов к реакционному центру нитрильных каучуков – α метиленовому атому водорода при двойной связи бутадиенового звена. Данная реакция для подобных систем известна в литературе как псевдодильс-альдеровское присоединение.

Исследование кинетики вулканизации нитрильных каучуков динитрозогенерирующими системами проводили на реометре "Monsanto-100S".

Полученные кинетические кривые роста вязкости вулканизатов во времени удовлетворительно описывались уравнением первого порядка. Эффективные константы скорости вулканизации рассчитывали по ур. 1:

$$k = \frac{1}{60 \cdot \tau_{M90\%}} \cdot \ln \frac{M_{\max} - M_{\min}}{M_{\max} - M_{90\%}}, \text{ c}^{-1} \quad (1)$$

где: $\tau_{M90\%}$ – время достижения оптимума (90 %) вулканизации на кинетической кривой, мин.; M_{\max} , M_{\min} , $M_{90\%}$ – максимальное и минимальное значение крутящего момента, а также оптимальное значение крутящего момента в оптимуме вулканизации (90% от максимального), дН·м.

В качестве величины характеризующей реакционную способность или стабильность композиции, выбрана условная температура T_{pc} (ур. 2) определяемая из уравнения Аррениуса, при которой константа скорости вулканизации $k = 1 \cdot 10^{-6}, \text{ c}^{-1}$.

$$T_{pc} = \frac{E}{4,575 \cdot 4,185 \cdot (6 + \lg A)} - 273,15, ^\circ\text{C} \quad (2)$$

В таблице 1. приведены основные активационные параметры вулканизации каучуков БНКС хиноловым эфиром ЭХ-1.

Таблица 1. Активационные параметры каучуков БНКС

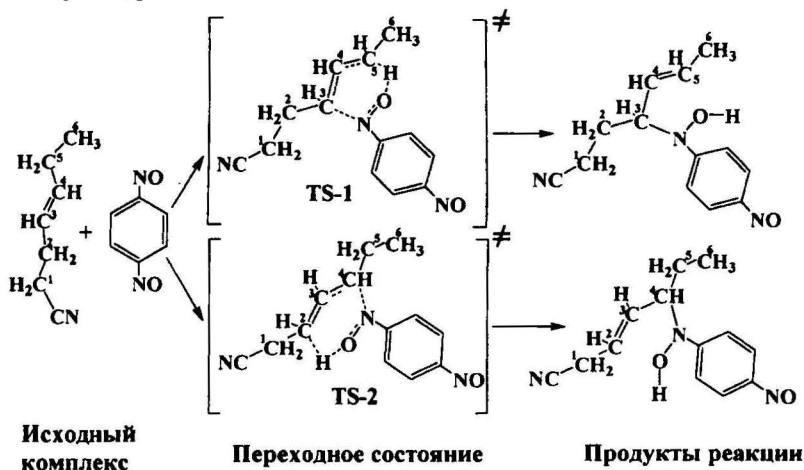
Композиция	E^\ddagger , кДж/моль	$\lg A$	T_{pc} , $^\circ\text{C}$
БНКС-18 АМН	113,9	12,8	43
БНКС-28 АМН	95,9	10,2	36
БНКС-40 АМН	93,4	10,0	32

Обращает на себя внимание факт увеличения реакционной способности нитрильных каучуков при увеличении содержания акрилонитрильного сополимера (таблица 1), что объясняется нами известным активирующим эффектом азотсодержащих соединений, например, третичных аминов на реакцию вулканизации непредельных каучуков хиноловыми эфирами. Таким образом, увеличение содержания акрилонитрила в нитрильных каучуках приводит к увеличению содержания третичного азота и реакционной способности композиции (T_{pc}). В этой связи в дальнейшем использовали главным образом каучук БНКС-40.

Интересно было сравнить результаты кинетических исследований по данным вибрационной реометрии и квантовохимических расчетов реакции вулканизации бутадиен-нитрильных каучуков.

Оценку наиболее вероятного пути реакции присоединения проводили квантово-химическим методом теории функционала плотности DFT B3LYP/6-31G(d), при использовании пакета программ Gaussian-98, с полной оптимизацией геометрии, расчете частот соединений, доказательством истинности переходных состояний спусками по координате реакции к исходным соединениям и продуктам реакции. *

Для упрощения расчета, в качестве модельной структуры нитрильного каучука, был принят 1-циангексен-3 и мономерный *p*-динитрозобензол. В данной модели теоретически возможны два пути присоединения нитрозоаренов к реакционному центру, через переходные состояния TS-1 и TS-2 с последующим образованием продукта присоединения – производного алкиларилгидроксиламина по схеме:



Оба пути реакции характеризуются образованием шестичленных активированных комплексов, представленных на рис. 1 и 2, некоторые геометрические и энергетические параметры представлены в табл. 2.

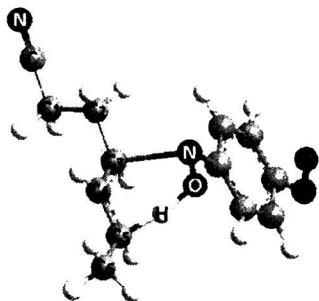


Рис. 1. Переходное состояние TS-1

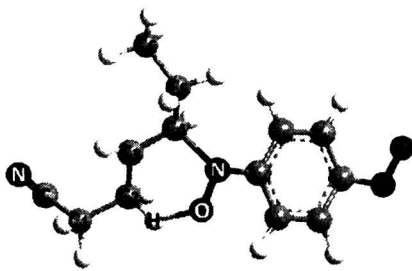


Рис. 2. Переходное состояние TS-2

Таблица 2. Геометрические (Å) и активационные (кДж/моль) характеристики переходных состояний

TS-1		TS-2	
C ₃ -C ₄	1.3885	C ₂ -C ₃	1.4465
C ₄ -C ₅	1.4105	C ₃ -C ₄	1.4315
C ₃ -N	2.2375	C ₄ -N	1.7125
N-O	1.3165	N-O	1.2775
O-H	1.2045	O-H	1.7115
C ₅ -H	1.3905	C ₂ -H	1.1645
ΔH^\ddagger	107,2	ΔH^\ddagger	116,8
ΔG^\ddagger	116,8	ΔG^\ddagger	153,2

Как следует из таблицы 2 длины связей и активационные параметры ΔH^\ddagger и ΔG^\ddagger найденных переходных состояний имеют отличия. Переходное состояние TS-1 характеризуется меньшим барьером активации. Анализ двух координат реакций присоединения через переходные состояния TS-1 и TS-2 показал, что в случае переходного состояния TS-2 увеличиваются активационные характеристики, поэтому более вероятными представляются начальные акты реакции вулканизации через переходное состояние TS-1.

Как видно из табл. 2, получены сопоставимые значения активационных параметров реакции (ΔG^\ddagger) присоединения через переходное состояние TS-1 с экспериментально найденной энергией активации реакции вулканизации (табл. 1).

Встречным доказательством механизма реакции вулканизации нитрильных каучуков через переходные состояния TS-1 и TS-2 является образование сравнительно стабильных арилнитроксильных радикалов.

Проведенные нами ЭПР исследования на приборе Radiopan SE/X 2544 начальных стадий реакции ацетонового раствора нитрильного каучука БНКС-40 с ДНС системами вулканизации были выполнены при откачке воздуха из ампулы с реакционной смесью, что позволило получить более информативную, сверхтонкую структуру спектра.

Обнаружена тождественность спектров ЭПР нитроксильных радикалов образованных как при реакции 5% ацетонового раствора нитрильного каучука с ПДНБ, так и при его реакции с динитрозогенерирующей системой на основе ПХДО + MnO_2 . Данные исследования показали примерно равные значения g -фактора = 2,006, константы расщепления на азоте $a_N = 0,97$ мТл и сверхтонкую структуру спектра образующегося нитроксильного радикала, представленного рис. 3

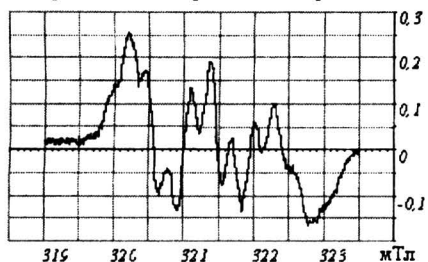


Рис. 3. ЭПР спектр нитроксильного радикала образованного реакцией нитрильного каучука БНКС-40 с системой вулканизации ПХДО+ MnO_2

ЭПР исследование реакции вулканизации каучука БНКС хиноловым эфиром ЭХ-1 не позволило выявить нитроксильные радикалы и показало наличие интенсивного сигнала 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксила, очевидно, вследствие его большей стабильности в данных условиях эксперимента.

Особенности низкотемпературной вулканизации композиций на основе бутadiен-нитрильного каучука, пластифицированных дибутилфталатом

Так как использование ДНС вулканизации применяется в основном при низкотемпературной вулканизации, а корректное изучение процесса при комнатной температуре довольно затруднительно по причине длительности процесса, изучение кинетики низкотемпературной вулканизации возможно при использовании ротационных вискозиметров, исследуя реокинетику пластифицированных эластомерных композиций.

Исследование кинетики вулканизации композиции на основе 25% раствора каучука БНКС-40 в дибутилфталате проводили на вискозиметре «Брукфелда» при варьировании температур от 70°C до 90°C. В качестве примера на рисунке 4 приведены кинетические кривые вулканизации каучука БНКС-40 АМН хиноловых эфиром ЭХ-1 в количестве 5 масс.ч.

Кинетику вулканизации оценивалась по изменению вязкости раствора композиции во времени. Окончание процесса фиксировали по выходу на плато значения вязкости композиции.

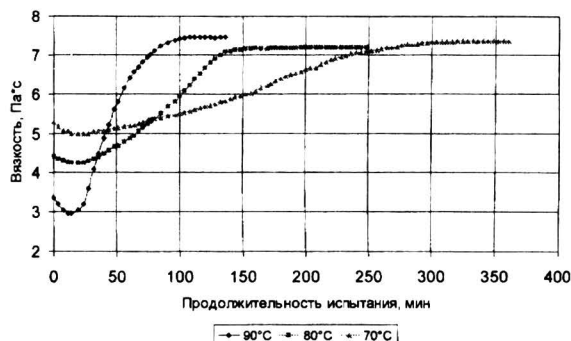


Рис. 4. Кинетические кривые вулканизации композиции на основе каучука БНКС-40АМН, вулканизованные хиноловым эфиром ЭХ-1

Рассчитанные кинетические параметры вулканизации представлены в таблице 3.

Таблица 3. Кинетические параметры вулканизации композиции на основе каучука БНКС-40АМН, вулканизованной хиноловым эфиром ЭХ-1

Показатели	Температура испытания, °C		
	t=70	t=80	t=90
Константа скорости k_c, c^{-1}	$1,47 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$
Энергия активации E_a кДж/моль	68,9		
$\ln A$	6,7		
$T_{pc}, ^\circ C$	11		

Следует отметить, что пластифицированные дибутилфталатом композиции обладают большей вулканизующей активностью, по сравнению с аналогичными параметрами резин, рассчитанными ранее по данным реограмм, снятых на реометре Monsanto 100S. Данный факт, вероятно, обусловлен большей подвижностью макромолекул каучука в пластифицированной композиции.

Закономерности вулканизации и физико-механические свойства наполненных резин на основе бутадиен-нитрильного каучука, вулканизованных динитрозогенерирующими системами.

Исследования по изучению кинетики вулканизации проводилось на модельных системах и в ненаполненных резинах, вместе с тем известно, что в промышленности применяются преимущественно саженнаполненные резины.

В этой связи представлялось важным изучение влияния различных типов динитрозогенерирующих систем на вулканметрические и упруго-прочностные характеристики наполненных резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков.

Влияние температуры вулканизации на степень поперечного сшивания вулканизатов оценивали по разности между максимальным и минимальным крутящим моментом (показатель ΔM). В качестве примера на рисунках 5 и 6 показано влияние температуры вулканизации и содержания ЭХ-1 на ΔM и скорость отверждения. Зависимость показателя ΔM от температуры вулканизации имеет экстремальный характер (рис 5). Максимальная степень вулканизации достигается при температуре вулканизации 120 °С. Дозировка ЭХ-1 в количестве 5 масс.ч. является оптимальной (рис 6).



Рис. 5. Влияние температуры вулканизации резин на основе БНКС-40 АМН вулканизованных хиноловым эфиром ЭХ-1 на величину показателя ΔM

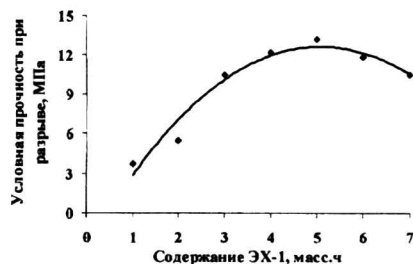


Рис. 6. Влияние содержания хинолового эфира ЭХ-1 на условную прочность при разрыве резин на основе БНКС-40 АМН при температуре 120°С

Использование в качестве агента вулканизации хинолового эфира ЭХ-1 позволяет увеличить скорость вулканизации (таблица 4) и значительно снизить оптимальное время вулканизации, в то же время происходит формирование структуры вулканизатов, характеризующейся наименьшей плотностью сетки, по сравнению с *n*-ДНБ и *n*-ХДО:МnO₂.

Согласно химическому строению хинолового эфира при его термораспаде на одну образующуюся молекулу *n*-ДНБ, непосредственно участвующую в процессах сшивки, образуется два феноксильных радикала, не участвующих в процессах сшивки (рис. 7)

Таблица 4. Реометрические характеристики и параметры вулканизационной сетки резин на основе каучука БНКС-40 АМН вулканизованные различными динитрозогенирирующими системами (120°С)

Вулканизирующий агент	t_c (90) (оптимальное время вулканизации), мин.	v_c (скорость вулканизации), %/мин	M_c (молекулярная масса отрезка цепи), г/моль	ρ/M_c (густота сетки), моль/см ³ *10 ⁻⁴
ЭХ-1 (5 м.ч.)	17.5	6.25	5248	1,90
<i>n</i> -ДНБ(5м.ч.)	33	3.12	4729	2,12
<i>n</i> -ХДО:МnO ₂ (5:10 м.ч.)	48	2.12	2722	3,67

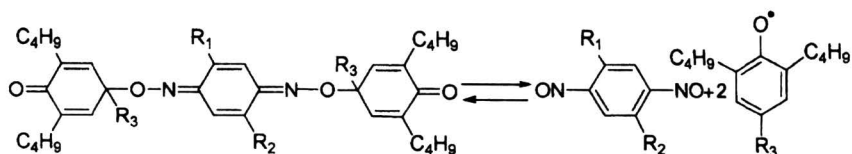


Рис. 7. Схема термораспада хинолового эфира ЭХ-1

В этом случае можно предположить, что высокие упруго-прочностные характеристики резин, полученных с ЭХ-1 в отличие от других динитрозогенирующих систем (таблица 5), обусловлены полной растворимостью ЭХ-1 в каучуке с образованием более равномерной вулканизационной сетки. В связи с этим в дальнейших исследованиях в качестве вулканизирующего агента был использован хиноловый эфир ЭХ-1.

Таблица 5. Упруго-прочностные свойства резин на основе БНКС-40 АМН вулканизованных различными динитрозогенирующими системами

Вулканизирующий агент, температура вулканизации	Условная прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
ЭХ-1 (5 мас.ч.) (120°C)	13,2	470
ЭХ-1 (5 мас.ч.) (150°C)	11,9	400
<i>n</i> -ДНБ (5масс.ч.) (120°C)	7,2	330
<i>n</i> -ХДО:МnO ₂ (5:10 масс.ч.) (120°C)	5,8	100

Таким образом, показана возможность использования различных динитрозогенирующих систем вулканизации для получения резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков при умеренных температурах вулканизации. Наиболее высокими упруго-прочностными характеристиками и наибольшей скоростью вулканизации обладают резины на основе каучука БНКС-40 АМН, вулканизованные хиноловым эфиром ЭХ-1.

Особенности термодеструкции резин на основе бутадиен-нитрильных эластомеров, вулканизованных хиноловым эфиром ЭХ-1.

Термическая стабильность резин вулканизованных хиноловым эфиром ЭХ-1 была исследована методом термогравиметрического анализа на термоанализаторе SDT Q600 в динамическом режиме.

Как видно из таблицы 6, в начальный период 5 и 10% потери массы для вулканизаторов с ЭХ-1 лежат в области температур 300-380°C.

Таблица 6. Потери масс для резин на основе каучука БНКС-40 АМН, вулканизованных хиноловым эфиром ЭХ-1

Вулканизирующая система	Потери масс, %		
	T (-5%), °C	T (-10%), °C	T (-50%), °C
ЭХ-1	300	386	441

Особенности поведения резин на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-40, вулканизованных хиноловым эфиром ЭХ-1, в условиях статической деформации сжатия.

Так как композиции на основе бутадиен-нитрильных каучуков нашли широкое применение в качестве уплотнительного и прокладочного материала, представляло интерес оценить изменение основных параметров вулканизата в условиях статической деформации сжатия.

При экспозиции композиций при повышенной температуре (100°C) значения остаточной деформации сжатия (ОДС) возрастают (рис 8). При выдержке в среде СЖР-3 значения ОДС имеют меньшие значения по

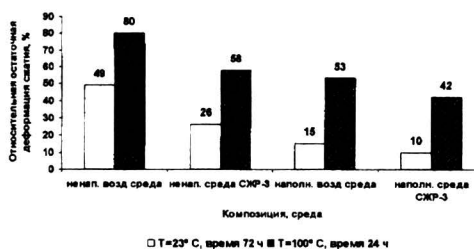


Рис. 8. Относительная остаточная деформация сжатия композиций на основе каучука БНКС-40 вулканизованного хиноловых эфиром ЭХ-1 (степень деформации 25%) для наполненных композиций также наблюдается снижение показателя ОДС.

В сажене наполненных вулканизатах с ЭХ-1 более высокое значение ОДС, вероятно может быть обусловлено более интенсивным взаимодействием на границе системы каучук-вулканизирующий агент-наполнитель.

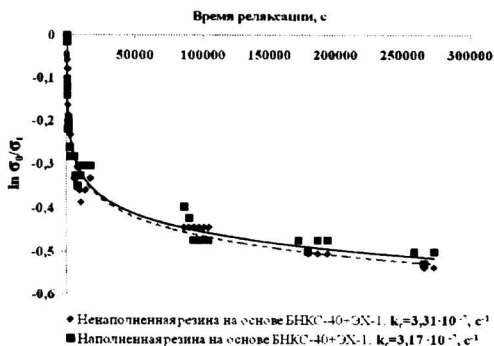


Рис. 9. Кривая релаксации напряжения резин на основе каучука БНКС 40 вулканизованного хиноловым эфиром ЭХ-1, T=23°C, степень деформации 25%

сравнению с композициями выдержанными в воздушной среде. Следует отметить, что наполненные резины, вулканизованные ЭХ-1, имеют меньшие значения ОДС при комнатной температуре, по сравнению с ненаполненными композициями.

При повышенной же температуре значения ОДС находятся на уровне 50%. В среде СЖР-3

Важной характеристикой резин является скорость релаксации напряжения при статической деформации сжатия. Наиболее интенсивное падения напряжения наблюдается в течении 5 часов после начала испытаний (рис 9). Выход кривых на плато, соответствующий началу процессу химической релаксации резины, происходит через сутки. Резины, вулканизованные ЭХ-1, имеют константу

скорости химической релаксации $k_c = 3,31 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$, в саженалюненных резинах скорость релаксации несколько уменьшается, что коррелирует с ранее приведёнными данными.

Таким образом, саженалюненные резины, вулканизованные хиноловым эфиром ЭХ-1, могут быть рекомендованы в качестве уплотнительных материалов.

Влияние хинолового эфира ЭХ-1 на адгезионные характеристики клеевых композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука

Известно также применение хинолового эфира ЭХ-1, в качестве промотора адгезии клеевых композиций на основе хлорированных каучуков. Однако до сих пор нет четкого представления о комплексном влиянии адгезионных добавок, на общий характер адгезионно-когезионного взаимодействия клеевых композиций, содержащих хиноловый эфир ЭХ-1, с различными субстратами.

Исследовалось влияние хинолового эфира на адгезионные свойства клеевых композиций на основе бутадиен-нитрильных каучуков при варьировании адгезионных добавок: канифоли и фенолформальдегидной смолы 101К от 0 до 40 мас.ч. Клеевая композиция представляет собой 30% раствор наполненной резиновой смеси (наполнители: технический углерод П-803 – 30 мас.ч. и каолин -90 мас.ч.) в этилацетате. Дозировка хинолового эфира ЭХ-1 в композиции составляла 5 мас.ч..

На рисунках 10,11 представлены адгезионные показатели композиции к стали и дюралюминию.



Рис. 10. Зависимость адгезии клеевой композиции от содержания канифоли при отрыве (выдержка образцов при $T=70^{\circ}\text{C}$, 5 часов), а) к дюралюминию, б) к стали

Анализ данных, представленных на рисунках 10, 11 показано, что зависимость адгезии композиции от содержания добавки, имеет экстремальный характер. Первоначальное увеличение адгезии происходит в результате взаимодействия карбоксильных групп, содержащихся в канифоли, и метилольных групп содержащихся в смоле 101, с функциональными группами, находящимися на поверхности субстрата. Повышение дозировки смолы снижает когезионную прочность композиции, но усиливает адгезионное взаимодействие с субстратом. Таким образом, когезионная прочность падает, а адгезионная растёт, что приводит к смене характера разрыва с адгезионного на когезионный и уменьшению адгезии. Максимальное значение адгезии наблюдается у клеевых композиций с хиноловым эфиром ЭХ-1 при содержании канифоли и смолы-101 в количестве 30 мас.ч.



Рис. 11. Зависимость адгезии клеевой композиции от содержания смолы-101К при отрыве (выдержка образцов при $T=70^{\circ}\text{C}$, 5 часов) а) к дюралюминию, б) к стали

Композиции, содержащие в качестве адгезионной добавки канифоль превосходят композиции со смолой 101 по адгезионным характеристикам.

Более высокие показатели адгезии клеевой композиции к стали, а также влияние хинолового эфира на адгезионные характеристики композиции можно обосновать на основе теории кислотно-основного взаимодействия между адгезивом и субстратом. При межфазном кислотно-основном взаимодействии кислотные группы одной фазы взаимодействуют с основными группами другой, и адгезия увеличивается с ростом содержания кислотных групп адгезива и/или основных групп субстрата.

Кислотно-основные свойства адгезива и субстрата определяли с помощью параметра кислотности. Метод определения поверхностной

кислотности (основности) адгезива и субстрата, основан на измерении контактных углов смачивания исследуемой поверхности семью тестовыми жидкостями (таблица 7). Значения, получаемые с помощью тестовых кислот и оснований Льюнса, используют для расчета значений кислотности поверхности исследуемых композиций.

Таблица 7. Равновесные значения $\cos \theta$ для тестовых жидкостей на исследуемых поверхностях

Тестовая жидкость	Композиция без ЭХ-1	Композиция с ЭХ-1
Анилин	0,80	0,62
Йодистый метилен	0,79	0,76
Фенол (80% водный раствор)	0,73	0,60
Диметилформамид	0,79	0,77
Формамид	0,46	0,29
Глицерин	0,30	0,17
Вода (бидистиллят)	0,08	-0,02

Равновесные значения косинуса угла смачивания $\cos \theta$ для тестовых жидкостей на исследуемых поверхностях представлены в таблице 7.

По графическим зависимостям в координатах Фоукса для поверхностей композиции в присутствии и без хинолового эфира методом среднегеометрической аппроксимации были определены энергетические характеристики поверхности и параметры кислотности, которые приведены в таблице 8.

Таблица 8. Поверхностные энергетические характеристики и параметры кислотности поверхности адгезивов и субстратов

Образец	γ_s^p , мН/м	γ_s^d , мН/м	γ_s , мН/м	D
Композиция без ЭХ-1	3,08	31,61	34,69	4,52
Композиция с ЭХ-1	1,67	28,81	30,48	2,12
Сталь	8,30	26,30	34,60	8,10
Дюралюминий	21,10	25,50	46,60	4,20

Где γ_s – свободная поверхностная энергия (СПЭ), γ_s^p – полярная составляющая СПЭ, γ_s^d – дисперсионная составляющая СПЭ, D – параметр кислотности

Параметр кислотности D дает информацию о кислотно-основных свойствах изучаемой поверхности, а, следовательно, и о возможности вступать в кислотно-основное взаимодействие в адгезионном соединении.

Для корректной оценки адгезионной способности используют понятие приведенного параметра $\Delta D = D_{\text{покрытие}} - D_{\text{субстрат}}$. Чем выше ΔD , тем сильнее кислотно-основное взаимодействие.

Анализ данных, представленных в таблице 8 показал, что приведенный параметр ΔD имеет максимальное значение в случае адгезии клеевой композиции с хиноловым эфиром к стали ($\Delta D = 5,98$). В случае

адгезии клеевой композиции к дюралюминию приведенный параметр ΔD равен 2,08. Как свидетельствуют результаты, чем выше D металлического субстрата, тем выше адгезионная прочность клеевой композиции.

Результаты исследований, представленные в таблице 8 указывают также на влияние ЭХ-1 на поверхностные энергетические характеристики. Поверхность композиций не содержащая хинолового эфира, обладает невысокими значениями полярной составляющей свободной поверхностной энергии, что свидетельствует о низком содержании полярных групп в поверхностном слое. Присутствие хинолового эфира приводит к уменьшению полярности. С точки зрения адгезионных взаимодействий можно утверждать, что введение хинолового эфира способствует увеличению адгезии композиций к неполярным поверхностям.

Представлялось актуальным оценить адгезию разрабатываемой клеевой композиции к резине. На рис. 12,13 представлены показатели адгезии клеевой композиции к резине на основе бутадиен-нитрильного каучука при испытании на сдвиг и расслоение. В данной части работы использовался тот же рецептурный состав композиции, что и при испытании на отрыв.

Адгезия клеевой композиции при испытании на сдвиг и отслаивание возрастает при увеличении адгезионной добавки, однако для смеси содержащей хиноловый эфир ЭХ-1 рост адгезии существенно больше.

Использование в качестве адгезионной добавки канифоли дает более высокие показатели адгезии по сравнению со фенолформальдегидной смолой 101К, что коррелирует с проведенными ранее испытаниями на адгезию данных клеевых композиций к стали и дюралюминию.

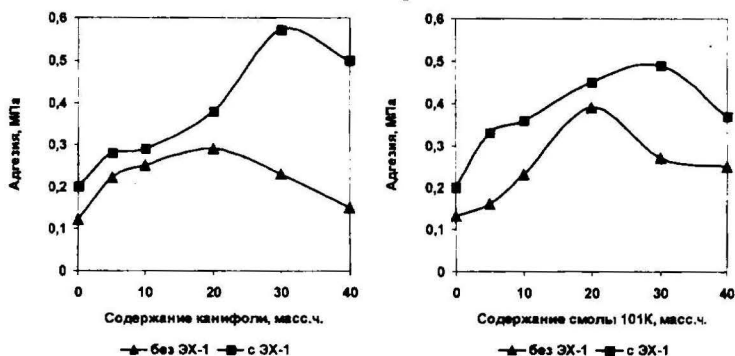


Рис. 12. Зависимость адгезии клеевой композиции от содержания адгезионной добавки при испытании на сдвиг к резине на основе БНКС-40 (выдержка образцов при $T=70^{\circ}\text{C}$, 5 часов)

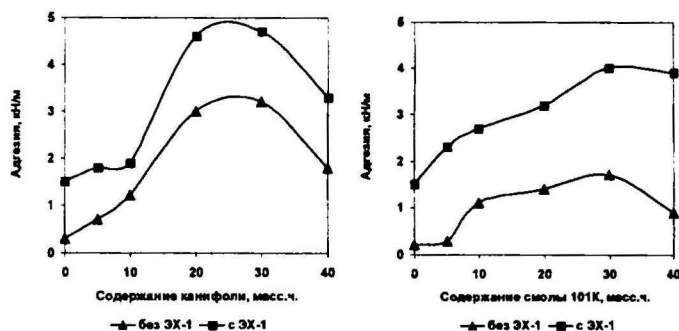


Рис. 13. Зависимость адгезии клеевой композиции от содержания адгезионной добавки при испытании на расслаивание к резине на основе БНКС-40 (выдержка образцов при $T=70^{\circ}\text{C}$, 5 часов)

Известно применение композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука в качестве клеев и герметиков, стойких к различным нефтепродуктам. Оценивалась стойкость композиции с ЭХ-1 к таким средам как бензин, тосол, масло моторное. Снижение упруго-прочностных свойств клеевой композиции (таблица 9) наблюдается при экспозиции в бензине и в тосоле при 70°C . Во всех остальных случаях наблюдается даже некоторое увеличение как по условной прочности на разрыв, так и по относительному удлинению.

Таблица 9. Стойкость композиции с ЭХ-1 к агрессивным средам по коэффициенту сохранению упруго-прочностных свойств, %

Показатели	Агрессивные среды				
	бензин t=23°C	тосол		масло	
		t=23°C	t=70°C	t=23°C	t=70°C
Время выдержки 72 часа					
Коэффициент стойкости по условной прочности при разрыве	67	125	85	116	146
Коэффициент стойкости по относительному удлинению	88	136	83	152	155

Адгезия при сдвиге и расслоении к резине (таблица 10) после выдержки в агрессивных средах падает лишь после экспозиции в среде бензина для показателя адгезии при расслоении. Адгезия при сдвиге и расслоении при экспозиции в среде масла возрастает. Возрастание адгезионных и упруго-прочностных показателей после выдержки в агрессивных средах, возможно, обусловлено релаксацией части напряжений в клеевом шве при диффузии агрессивной среды на границе раздела фаз. Причем увеличение показателей наблюдается лишь для сред, в которых

композиция не набухает или набухает незначительно (масло, тосол). В среде же бензина степень диффузии среды в композицию достаточно велика и положительный эффект обусловленный снятием части напряжений в клеевом шве, нивелируется.

Таблица 10. Стойкость композиции с ЭХ-1 к агрессивным средам

Показатели	Агрессивные среды				
	бензин t=23°C	тосол		масло	
		t=23°C	t=70°C	t=23°C	t=70°C
Время выдержки 72 часа					
Коэффициент стойкости по адгезии при сдвиге	132	170	130	144	180
Коэффициент стойкости по адгезии при расслоении	62	117	112	112	156
Степень набухания	24	0,5	3	- 0,5	-6,7

Разработка композиционных материалов низкотемпературного отверждения на основе бутадиен-нитрильного каучука.

В отечественной строительной индустрии возрастает потребность в полимерных мастиках герметиках и клеях различного состава и назначения. Разработка отечественных материалов отверждающихся при пониженных температурах представляет практический интерес.

С учётом результатов проведённых ранее исследований была разработана маслостойкая клеевая композиция низкотемпературного отверждения на основе каучука БНКС-40 (вулканизующей агент хиноловый эфир ЭХ-1 -5масс.ч., адгезионная добавка канифоль-30масс.ч.

Клеевая композиция представляет собой 30% раствор в этилацетате. Живучесть смеси составляет не менее 12 часов при температуре окружающего воздуха 25±5°C. Отверждение композиции проходит при температуре 70 °С в течение 5 часов.

Рецептура композиции представлена в таблице 11.

Таблица 11. Рецепт разработанной клеевой композиции

Ингредиенты	Рецептура	
	На 100 мас. ч. каучука	% масс.
Каучук БНКС-40-АМН	100,0	10,84
Тех. углерод П-803	30,0	3,26
Каолин	90,0	9,77
Дибутилфталат	20,0	2,17
Стеариновая кислота	1,5	0,16
Канифоль	30,0	3,26
Хиноловый эфир ЭХ-1	5,0	0,54
Этилацетат	645,0	70,00

Основные технические показатели композиции приведены в таблице 12.

Таблица 12. Основные технические характеристики разработанной клеевой композиции

Показатели	Разраб. комп. (одноком., при 70°C	Отечественные аналоги	
		КР-6-18 (одноком., вул. при 143°C)	ВКР-7 (двухком., вул. при 70°C)
Адгезия при отрыве (ст.), МПа	1,12	1,2	1,1
Адгезия при отсл. к рез., кН/м	4,64	2,4	1,2
Время вулканизации, ч.	5	2	48
Температура эксплуатации	-40 - 130 °C	-40 - 130 °C	-40 - 130 °C
Розничная цена, руб./кг	180	270	300

Разработанная клеевая композиция превосходит отечественные аналоги, что определяет перспективы использования данных клеевых композиций в отечественной промышленности

На ЧПО им В.И. Чапаева (Чебоксары) выпущена опытная партия разработанной клеевой композиции низкотемпературной вулканизации. Полученные при испытании адгезионные и физико-механические показатели позволили рекомендовать данную композицию в качестве адгезива для крепления резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков к резиновым и стальным субстратам.

ВЫВОДЫ:

Определены кинетические активационные параметры вулканизации бутадиен-нитрильных каучуков хиноловым эфиром ЭХ-1, выявлено увеличение вулканизирующей активности бутадиен-нитрильных каучуков с ростом содержания акрилонитрильного сополимера.

Получены сопоставимые значения экспериментально найденных по данным вибрационной реометрии активационных параметров реакции вулканизации бутадиен-нитрильного каучука п-динитрозобензолом и рассчитанных квантово-химическим методом с использованием теории функционала плотности DFT B3LYP/6-31G(d) и пакета программ Gaussian-98.

Показано, что наиболее высокими упруго-прочностными характеристиками и наибольшей скоростью вулканизации обладают резины на основе каучука БНКС-40, вулканизованные хиноловым эфиром ЭХ-1;

Установлено, что клеевые композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука, содержащие хиноловый эфир, обладают более высокой адгезией, что обусловлено усилением кислотно-основного взаимодействия на границе адгезив-субстрат.

С учётом установленных закономерностей разработана маслобензостойкая клеевая композиция низкотемпературной вулканизации, которая по адгезионным свойствам и вулканизирующей активности превосходит отечественные аналоги.

102

Публикации в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертации:

1. Макаров Т.В. Влияние хинолового эфира ЭХ-1 на адгезионные характеристики клеевых композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука. Т.В. Макаров, И.И. Муфлиханов, С.И. Вольфсон // Каучук и резина - 2009 – №6. С.22-24.

2. Макаров Т.В. Особенности вулканизации резин на основе бутадиен-нитрильного каучука в присутствии динитрозогенерирующих систем / Т.В. Макаров, И.И. Муфлиханов, С.И. Вольфсон // Каучук и резина - 2010 – №3. С.17-19.

Монографии:

3. Динитрозогенерирующие системы вулканизации ненасыщенных эластомеров / О.Р. Ключников, И.И. Муфлиханов, С.И. Вольфсон, Т.В. Макаров, Я.О. Ключников. – Казань, Фэн, 2010. -240 с.

Научные статьи и тезисы докладов в материалах конференций:

4. Макаров Т.В. Влияние природы вулканизирующей группы на Кинетику вулканизации и упруго-прочностные свойства наполненных резин на основе полярных эластомеров / Т.В. Макаров, И.И. Муфлиханов, С.И. Вольфсон, К.С. Слободкина // Тезисы докладов V Международной конференции «Композит-2010», Энгельс, 2010. – С. 124.

5. Ключников, Я.О. Начальные стадии вулканизации нитрильного каучука динитрозогенерирующими системами. Я.О. Ключников, И.И. Муфлиханов, Т.В. Макаров, С.И. Вольфсон, О.Р. Ключников // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. Статей. -Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2010.-Вып. XVII., - С. 286-288.

6. Макаров Т.В. Получение, свойства и применение клеевых композиций холодной вулканизации на основе бутадиен-нитрильного каучука Т.В. Макаров, Ключников О.Р., И.И. Муфлиханов, С.И. Вольфсон // Тезисы докладов II Всероссийской научно-технической конференции «Каучук и резина – 2010». – Москва, 2010, - С. 408-410.

7. Макаров Т.В. Особенности термодеструкции резин на основе бутадиен-нитрильных эластомеров, вулканизованных динитрозогенерирующими системами / Т.В. Макаров, И.И. Муфлиханов, Вольфсон С.И, А.Р. Галимзянова, В.А. Быльев, К.С. Слободкина // Материалы VI Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». Нальчик, 2010. – С. 135-137.

8. Макаров Т.В. Закономерности вулканизации бутадиен-нитрильного каучука динитрозогенерирующими системами /, Т.В. Макаров, С.И. Вольфсон, О.Р. Ключников, И.И. Муфлиханов, Я.О. Ключников // Тезисы докладов II Международной конференции инновационные химические технологии и биотехнологии материалов и продуктов, - Москва, 2010. – С. 294-296.

Соискатель

Муфлиханов И.И.

Заказ 20

Тираж 80 экз.

Офсетная лаборатория Казанского государственного
технологического университета

420015, Казань, К.Маркса,68